

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-503992

(43) 公表日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 K 15/08		9049-4H	
C 0 7 C 41/46			
43/11		7419-4H	
C 0 8 G 18/08	NGS	8620-4J	
18/48	NEA	8620-4J	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-521218
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)3月16日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)9月22日
 (86) 国際出願番号 PCT/US94/02849
 (87) 国際公開番号 WO94/21722
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月29日
 (31) 優先権主張番号 037, 058
 (32) 優先日 1993年3月25日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CZ, F I, JP, KR, KZ, RU, UA, UZ

(71) 出願人 ユニロイヤル ケミカル カンパニー インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 06749 コネチカット州 ミドルベリー, ワールド ヘッドクォーターズ (番地なし)
 (72) 発明者 バリー, ローレンス ビー.
 アメリカ合衆国 06111 コネチカット州 ニューウィントン, ボンデロサ レーン 75
 (72) 発明者 リチャードソン, マーク シー.
 アメリカ合衆国 06410 コネチカット州 チェシャー, ドライデン ドライブ 359
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 安定化ポリエーテルポリオール及びそれらから得られたポリウレタンフォーム

(57) 【要約】

ポリエーテルポリオール、特にポリウレタンフォームの製造に使用されるポリエーテルポリオールのための添加剤として有用な、ジアリールアミン、立体障害化フェノール及びペンタエリトリトールジホスファイトからなる安定剤組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

1. 次の成分：

a) ジアリールアミン、

b) ヒンダードフェノール、及び、

c) ペンタエリトリトールジホスファイトを含んでいることを特徴とする、液体安定剤組成物。

2. ジアリールアミンが約 10～約 90 重量%の含量で存在し、ヒンダードフェノールが約 10～約 90 重量%の含量で存在し、そしてペンタエリトリトールジホスファイトが約 0.1～約 10 重量%の含量で存在する、請求項 1 記載の液体安定剤組成物。

3. ジアリールアミンが約 20～約 60 重量%の含量で存在し、ヒンダードフェノールが約 40～約 80 重量%の含量で存在し、そしてペンタエリトリトールジホスファイトが約 1～約 8 重量%の含量で存在する、請求項 1 記載の液体安定剤組成物。

4. ジアリールアミンがジフェニルアミン、p, p'-ジ-tert-オクチルジフェニルアミン、p, p'-ジ- α -フェニルエチルジフェニルアミン、p-tert-オクチル-p'-フェニルエチルジフェニルアミン、p-tert-オクチルジフェニルアミン、p-フェニルエチルジフェニルアミン、トリ-tert-オクチルジフェニルアミン、p-tert-ブチルジフェニルアミン、p, p'-ジ-tert-ブチルジフェニルアミン、p-tert-オクチル-p'-ブチルジフェニルアミン、p-tert-ブチル-p'-フェニルエチルジフェニルアミン、フェニル- β -ジフェニルアミン、ジトリルアミン、フェニルトリルアミン、ジナフチルアミン、ジアニリノジフェニルメタン、p-ヒドロキシジフェニルアミン、p-アミノジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、p-クロロジフェニルアミン、p-イソプロポキシジフェニルアミン及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる、請求項 1 記載の液体安定剤組成物。

5. ヒンダードフェノールが 2, 4-ジメチル-6-オクチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-

ニルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*sec*-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、*n*-オクタデシル- β (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェノール、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)、*p*-ブチルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、*p*-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール、チモール、混合*m*-及び*p*-クレゾール、*p*-ノニルフェノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる、請求項1記載の液体安定剤組成物。

6. ペンタエリトリトールジホスファイトが、ビス(アリール)ペンタエリトリトールジホスファイトである、請求項1記載の液体安定剤組成物。

7. アリール基が、炭素数が約3~約30である少なくとも2個の分枝アルキル基を含有するフェニル基である、請求項6記載の液体安定剤組成物。

8. ペンタエリトリトールジホスファイトが、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイトである、請求項1記載の液体安定剤組成物。

9. ジアリールアミンがジフェニルアミン、*p*, *p*'-ジ-*tert*-オクチルジフェニルアミン、*p*, *p*'-ジ- α -フェニルエチルジフェニルアミン、*p*-*tert*-オクチル-*p*'-フェニルエチルジフェニルアミン、*p*-*tert*-オクチルジフェニルアミン、*p*-フェニルエチルジフェニルアミン、トリ-*t*-オクチルジフェニルアミン、*p*-*tert*-ブチルジフェニルアミン、*p*, *p*'-ジ-*tert*-ブチルジフェニルアミン、*p*-*tert*-オクチル-*p*'-ブチルジフェニルアミン、*p*-*tert*-ブチル-*p*'-フェニルエチルジフェニルアミン、フェニル- β -ジフェニルアミン、ジトリルアミン、フェニルトリルアミン、ジナフチルアミン、ジアニリノジフェニルメタン、*p*-ヒドロキシルジフェニルアミン、*p*-アミノジフェニルアミン、*N*, *N*'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*p*-クロ

ロジフェニルアミン及びそれらの混合物よりなる群から選ばれ、ヒンダードフェノールが2, 4-ジメチル-6-オクチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-ノニルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*sec*-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、*n*-オクタデシル- β (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェノール、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)、*p*-ブチルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、*p*-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール、チモール、混合*m*-及び*p*-クレゾール、*p*-ノニルフェノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれ、そしてペンタエリトリトールジホスファイトがビス(アリール)ペンタエリトリトールジホスファイトである、請求項1記載の液体安定剤。

10. アリール基が、炭素数が3～約30である少なくとも2個の分枝アルキル基を含有するフェニル基である、請求項9記載の液体安定剤組成物。

11. ビス(アリール)ペンタエリトリトールジホスファイトが、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイトである、請求項9記載の液体安定剤組成物。

12. ジアリールアミンが約10～約90重量%の含量で存在し、ヒンダードフェノールが約10～約90重量%の含量で存在し、そしてペンタエリトリトールジホスファイトが約0.1～約10重量%の含量で存在する、請求項9記載の液体安定剤組成物。

13. ジアリールアミンが約20～約60重量%の含量で存在し、ヒンダードフェノールが約40～約80重量%の含量で存在し、そしてペンタエリトリトールジホスファイトが約1～約8重量%の含量で存在する、請求項9記載の液体安定剤組成物。

14. ジアリールアミンが、約20～約60重量%の含量で存在するブチル化ジフェニルアミンとオクチル化ジフェニルアミンの混合物であり、ヒンダードフェノールが、約40～約80重量%の含量で存在する2, 6-ジ-tert-ブチル-4-sec-ブチルフェノールであり、そしてペンタエリトリトールジホスファイトが、約1～約8重量%の含量で存在するビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイトである、請求項9記載の液体安定剤組成物。

15. 請求項1記載の液体安定剤組成物の安定化する量の包含により分解に対して安定化された、ポリエーテルポリオール。

16. 液体安定剤組成物が、ポリエーテルポリオールの全重量に基づいて約0.1～約2重量%の量でその中に存在する、請求項15記載のポリエーテルポリオール。

17. 液体安定剤組成物が、ポリエーテルポリオールの全重量に基づいて約0.2～約1重量%の量でその中に存在する、請求項15記載のポリエーテルポリオール。

18. 液体安定剤組成物が、ポリエーテルポリオールの全重量に基づいて約0.4～約0.6重量%の量でその中に存在する、請求項15記載のポリエーテルポリオール。

19. 請求項15記載のポリエーテルポリオールから得られたポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

安定化ポリエーテルポリオール及びそれらから
得られたポリウレタンフォーム

発明の背景

本発明は、安定剤組成物、安定剤組成物により分解に対して安定化されたポリエーテルポリオール、及び安定化ポリエーテルポリオールから得られたポリウレタンフォームに関する。

米国特許第3, 280, 049号明細書は、立体障害化フェノール (sterically hindered phenol) からなる安定剤組成物を開示している。

米国特許第3, 567, 664号明細書、同第3, 637, 865号明細書、同第4, 010, 211号明細書、同第4, 021, 385号明細書、同第4, 070, 304号明細書、同第4, 265, 783号明細書及び同第4, 275, 173号明細書は、立体障害化フェノールと置換ジフェニルアミンの混合物からなる安定剤組成物を開示している。

米国特許第3, 969, 315号明細書は、アルキルフェニルプロピレングリコールホスファイトとヒンダードフェノールまたはアミンのどちらかとの混合物からなる安定剤組成物を開示している。

米国特許第4, 794, 126号明細書は、ジアリールアリーレンジアミン、立体障害化フェノール及びジアリールアミンと低級アルキルケトンとの反応生成物の混合物からなる安定剤組成物を開示している。

米国特許第4, 933, 374号明細書は、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-sec-ブチルフェノールとジイソブチレン、スチレン及びジフェニルアミンの反応生成物、及び場合によっては、色安定剤としてトリヒドロカルビルホスファイトの混合物から誘導された安定剤組成物を開示している。

米国特許第5, 077, 321号明細書は、チオフェノール、ジフェニルスルフィド及びジフェニルアミンから選ばれた少なくとも2種類の化合物の混合物からなる安定剤組成物を開示している。

安定剤組成物中のさまざまなホスファイトの使用は、Capoluo等が、R. B. Sey

mour及びR. D. Deanin編(1987)、1986年、9月、カリフォルニア州、Anaheimにおける、高分子複合材料の起源及び発展に関するアメリカ化学協会のシンポジウムに提出された招待報文：高分子複合材料の歴史中の「プラスチック工業におけるホスファイトの歴史及び傾向」(Capolupo et al., "The History and Trends of Phosphites in the Plastics Industry," in History of Polymeric Composites: Invited Papers Presented at the American Chemical Society Symposium on the Origin & Development of Polymeric Composites, Anaheim, CA, September, 1986, ed. by R. B. Seymour & R. D. Deanin (1987).)で議論している。トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、及びトリス(2,3-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトが、特に、さまざまなプラスチックの製造に有用な酸化防止剤として開示されている。

発明の概要

本発明により、

- a) ジアリールアミン、
- b) 立体障害化フェノール、及び
- c) ペンタエリトリトールジホスファイト

からなる安定剤組成物が提供される。

上述の安定剤組成物は、ポリエーテルポリオールのための添加剤、特にそれが発泡生成物の変色及びスコーチング(scorching)を防止または減少するために更に役立つポリウレタンフォームの製造に使用される添加剤として特に有用である。本発明は、現在使用中のものを越える次の利点：

- a) 運搬処理の減少、
- b) 安定剤系を含有する他の液体ホスファイトに比べて加水分解安定性の増大、
- c) 濾過工程の除去による処理時間の減少、
- d) ホスファイトの添加による安定剤組成物の色安定性の向上、

を提供する。

好ましい実施態様の説明

本発明の安定剤組成物に使用されるジアリールアミン、ヒンダードフェノール及びペンタエリトリトールジホスファイトは、個々によく知られた化合物である。

本明細書中の液体安定剤組成物に使用できる適当なジアリールアミンとしては、ジフェニルアミン、*p*、*p'*－ジ－*tert*－オクチルジフェニルアミン、*p*、*p'*－ジ－ α －フェニルエチルジフェニルアミン、*p*－*tert*－オクチル－*p'*－フェニルエチルジフェニルアミン、*p*－*tert*－オクチルジフェニルアミン、*p*－フェニルエチルジフェニルアミン、トリ－*t*－オクチルジフェニルアミン、*p*－*tert*－ブチルジフェニルアミン、*p*、*p'*－ジ－*tert*－ブチルジフェニルアミン、*p*－*tert*－オクチル－*p'*－ブチルジフェニルアミン、*p*－*tert*－ブチル－*p'*－フェニルエチルジフェニルアミン、フェニル－ β －ジフェニルアミン、ジトリルアミン、フェニルトリルアミン、ジナフチルアミン、ジアニリノジフェニルメタン、*p*－ヒドロキシルジフェニルアミン、*p*－アミノジフェニルアミン、*N*，*N'*－ジフェニル－*p*－フェニレンジアミン、*p*－クロロジフェニルアミン、*p*－イソプロポキシジフェニルアミンなどが挙げられる。ブチル化及びオクチル化種を含むアルキル化ジフェニルアミンの混合物は、イソブチレンとジフェニルアミンとを反応させて得ることができる。好ましくは、この混合物は、商標Naugar d P S－30 (Uniroyal Chemical Co.)のもとに市販されている。

本発明の安定剤組成物のジアリールアミン成分は、広く変化する量で、例えば、安定剤組成物の全重量に基づいて、約10～約90、好ましくは約20～約60、最も好ましくは約30～約50重量%でその中に存在させることができる。

本明細書中の液体安定剤組成物に利用できる適当なヒンダードフェノールとしては、2，4－ジメチル－6－オクチルフェノール、2，6－ジ－*t*－ブチル－4－メチルフェノール、2，6－ジ－*t*－ノニルフェノール、2，6－ジ－*t*－ブチル－4－エチルフェノール、2，6－ジ－*t*－ブチル－4－*n*－ブチルフェノール、2，6－ジ－*t*－ブチル－4－*sec*－ブチルフェノール、2，2'－メチレンビス(4－メチル－6－*t*－ブチルフェノール)、2，2'－メチレンビス(4－エチル－6－*t*－ブチルフェノール)、2，4－ジメチル－6－*t*－ブチル

チルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、

n-オクタデシル- β (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェノール、4, 4'-チオビス (6-*t*-ブチル-0-クレゾール)、*p*-ブチルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、*p*-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール、チモール、混合*m*-及び*p*-クレゾール、*p*-ノニルフェノール、他のフェノール、アルキル置換基を有するクレゾール及びそれらの混合物が挙げられる。好ましいヒンダードフェノールは、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*sec*-ブチルフェノールであり、それは商標Isonox 132 (Schenectady Chemical Co.) 及びVanox 1320 (R. T. Vanderbilt Co.) のもとに市販されている。

本発明の安定剤組成物のヒンダードフェノール成分は、広く変化する量、例えば、安定剤組成物の全重量に基づいて、約10～約90、好ましくは約40～約80、最も好ましくは約50～約70重量%でその中に存在させることができる。

本明細書中の安定剤組成物に利用できるペンタエリトリトールジホスファイトは、好ましくは立体障害化ビス (アリアル) ペンタエリトリトールジホスファイトであり、その多数の例は、米国特許第2, 847, 443号明細書、同第4, 302, 383号明細書、同第4, 305, 866号明細書及び同第4, 692, 539号明細書に開示されているように、この技術分野において知られている。これらの好ましいジホスファイトのうちで、そのアリアル基が炭素数3～30個の分枝アルキル基で置換されているものが特に好ましい。アリアル基は、好ましくはフェニル基及びフェニル環上に互いに対して2及び4の位置に分枝アルキル基を有するものである。本明細書中に使用するために特に好ましいペンタエリトリトールジホスファイトは、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト (本明細書中でBPDと略称する) であり、それは商標Ultranox 626 (General Electric Specialty Chemicals) のもとに市販されている。この化合物は約1重量%のトリイソプロパノールアミンを含有してジホスファイトに加水分解安定性を加える。

BPDは、高性能固体オルガノホスフェート酸化防止剤であり、それはポリオレフィン、ポリエステル、スチレン、エンジニアリングサーモプラスチック、ポリ塩化ビニル、弾性体及び接着剤の安定化のために知られている。BPDは、ポ

リウレタンフォーム及び他の高分子材料の製造に現在使用されている他のホスファイト組成物と比べて、優れた安定性を示すことが知られている。前記の現在使用されているホスファイトの例は、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト及びトリスオクチルホスファイトである。

本明細書中の安定剤組成物の三成分の中で、ペンタエリトリトールジホスファイト成分は、一般に最低の量、例えば、安定剤組成物の全重量に基づいて、約0.1～約10、好ましくは約1～約8、最も好ましくは約3～約5重量%で存在するものである。

先に示したように、本発明の安定剤組成物は、主として酸化によって生じる分解からの、ポリエーテルポリオール（ポリオール）の安定化に対して特に有用である。ポリエーテルポリオールは、この技術分野においてよく知られており、多価アルコール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、2，3-ブチレングリコール、1，3-ブチレングリコール、1，5-ペンタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ソルビトール、ペンタエリトリール、及びそれらの混合物のような2～8個のヒドロキシル基を含有するものと、1，2-エポキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキサンオキシド、グリシドール及び4，4，4-トリクロロ-1，2-エポキシブタンのようなハロゲン化アルキレンオキシド、及びそれらの混合物とを反応させて得られる。好ましいポリエーテルポリオールは、2～4個のヒドロキシル基を含有し、同様の数のヒドロキシル基を有する1種類またはそれ以上の多価アルコールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、及びそれらの混合物とを反応させて得られる。

安定剤組成物は、評価可能な安定化効果を付与するために十分な量でポリエーテルポリオールに添加される。一般に、この量は、ポリエーテルポリオールの全重量の約0.1～約2重量%、好ましくは約0.2～約1重量%、最も好ましくは約0.4～約0.6重量%に変化する。ポリエーテルポリオールがポリウレタンフォームの製造に使用されてポリオールの安定化が問題点でない場合、安定

剤組成物は、ポリオールへよりもむしろ、ポリウレタン生成反応混合物のいくつかの他の成分、例えば、ポリイソシアネート、プレポリマー、発泡剤など、またはいったん生成された反応混合物へ添加されてもよい。この場合には、全ポリエーテルポリオール成分に基づいて算出された上述の量の安定剤組成物が利用できる。

ポリウレタンを生成するためにポリエーテルポリオールと反応するいかなる適当な有機イソシアネートも、発泡体を調製することに利用できる。これはジイソシアネート及びポリイソシアネート、例えば、トリイソシアネート及び高分子イソシアネートを包含する。それらの商業的な入手の可能性によって、高分子イソシアネート及びトリレンジイソシアネートが好ましい。その使用がより好ましい、後者は、約80重量%の2,4-異性体と約20重量%の2,6-異性体の異性体混合物の形で供給できる。他の典型的なイソシアネートとしては、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。ポリウレタンフォームの調製に使用されるイソシアネートの量は、反応系中に存在するヒドロキシル基当たり少なくとも約0.7NCO基を与えるために十分であるべきである。過剰のイソシアネート化合物が便利に使用できるが、しかしながら、大過剰の使用は、イソシアネート化合物の高い価格によって一般的に望ましくない。それゆえ、ヒドロキシル基当たり約1.5NCO基よりも多くなく使用することが好ましく、そして依然として好ましくはヒドロキシル基当たり約0.9～約1.3NCO基である。

ポリウレタンフォームを調製することにおいて、ポリエーテルポリオールは、発泡剤及び反応触媒の存在下に有機イソシアネートと反応させられる。発泡剤は、水のような、この目的のために有用であることが知られているもののどの一つでもあり得て、それは、ハロゲン化炭化水素及びそれらの混合物が好ましい。典型的なハロゲン化炭化水素としては、モノフルオロトリクロロメタン、ジフルオロジクロロメタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、

塩化メチレンなどが挙げられる。使用される発泡剤の量は、広い範囲内で変化する。しかしながら、一般に、ハロゲン化炭化水素は、ポリエーテルポリオールの100重量部当り約1～約50重量部の量で使用され、そして一般に、水は、ポリエーテルポリオールの100重量部当り約0.1～約10重量部の量で使用する。

ポリウレタンフォームを調製することを使用される触媒は、第三級アミン及び金属塩を含む、この目的のために有用であることが知られているものの任意の1種またはそれらの混合物でありうる。典型的な第三級アミンとしては、N-メチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどが挙げられる。典型的な金属塩としては、アンチモン、スズ及び鉄の塩、例えば、ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸(octoate)第一スズなどが挙げられる。一般的に、触媒は、ポリエーテルポリオールの重量に基づいて、約0.1～約2.0重量%の範囲に及ぶ量で使用される。

本発明のポリウレタンフォームの調製において、ポリウレタンフォームの気泡構造を改良するために少量の界面活性剤を使用することが好ましい。そのような界面活性剤の典型は、例えば、米国特許第2, 834, 748号及びT. H. Ferrigno著、「硬質プラスチックフォーム」(1963)、[“Rigid Plastic Foams” by T. H. Ferrigno (1963)、Reinhold Publishing Company]に開示されたようなケイ素系界面活性である。界面活性剤として有用な他の適当な化合物としては、オキシエチル化ノニルフェノール及び他のエチレンオキシド及びグリ

シドール系界面活性剤のような合成洗剤が挙げられる。一般に、約2重量部までの界面活性剤が、ポリエーテルポリオール100重量部当り使用される。

いろいろな性質を与えるために役立つさまざまな添加剤もまた発泡体を調製することに使用できる。充填剤、例えば、クレー、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸アンモニウムなどが、より低い価格及び物理的性質を改善するために添加できる。染料は着色のために添加でき、ガラス繊維、アスベスト、または合成繊維が強度のために添加できる。その上に、可塑剤、脱臭剤及び難燃剤が添加できる。

次の実施例は、本発明の実例である。

実施例 1

この実施例は、本発明による安定剤組成物の調製を説明する。

2, 6-ジ-tert-ブチル4-sec-ブチルフェノール (1.914 g、Isonox 132)、ブチル化及びオクチル化ジフェニルアミンの混合物 (1.254 g、Naugard PS-30) 及びビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト (BPD) (132 g、Ultrinox 626) を容量5リットルのガラスビーカー中に入れて磁気攪拌熱板上で長さ3インチの攪拌棒を使用して混合した。ビーカーをアルミ箔で覆って酸化を最小化した。不活性窒素を混合物中に通気し、次いで30分かけて90℃まで加熱した。混合物を90℃で2時間加熱した。

後のバッチで、BPDを2, 6-ジ-tert-ブチル4-sec-ブチルフェノール中に攪拌し、ブチル化及びオクチル化ジフェニルアミン混合物をその後添加した。この組成物をそのあとスパチュラを使用して手動混合し、加熱に先立っておおよそ1時間放置した。混合物は、約80℃で透明な溶液になった。

実施例 2

三つの別個の試験で、3種類のポリウレタンフォーム生成反応混合物 (A~C) を、下記の表 I に示す材料を使用して調製した。各反応混合物は、3000 g /モルの平均分子量のポリエーテルポリオール、すなわち、Polyol 16-52 (AC West Virginia) を使用したが、それはブチル化ヒドロキシトルエン 1

00ppmによって酸化的分解に対して最小限度に安定化された。3種類の反応混合物は、原理的に発泡剤、すなわち、水、及びその中に存在するトルエンジイソシアネートの量が異なる。

表I：ポリウレタンフォーム生成反応混合物

反応混合物	A	B	C
ポリオール(Polyol) 16-52 (g)	200	200	200
水 (ポリオールに対する重量部)	8.0	10.0	11.0
ナイアクス (Niax) A-1 アミン触媒 (g)	0.06	0.06	0.14
L-620 界面活性剤 (g)	2.0	2.0	2.4
FRサーモリン (Thermolin) 101 (g)	14.0	14.0	14.0
T-9 スズ触媒 (g)	0.36	0.46	0.50
トルエンジイソシアネート (g) (80:20 異性体混合物)	108.9	131.2	142.3
イソシアネート指数	115	115	115

上述の反応混合物の各々を調製するために、水、Niax A-1 アミン触媒 (Union Carbide Co.) 及びL-620 シリコーン界面活性剤 (Union Carbide Co.) を含有するプレミックスを、ポリエーテルポリオール200g、難燃剤としてFR Thermolin 101 (Olin Corp.) 及び下記に示す表IIの5種類の安定剤組成物の1種類を含有する混合物に添加した。

表II：安定剤組成物

安定剤組成物 (SC)	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5
Naugard 445, 4, 4' - ジ(a, a- ジメチル- ベンジル) ジフェニルアミン, ppm	1900	2000			
ブチル化ヒドロキシトルエン, ヒンダード フェノール, ppm	2600	3000			
ナウガード(Naugard)PS-30 ppm			1900	1900	1800
イソノックス(Isonox)132 2, 6-ジ-t- ブチル-4-sec-ブチルフェノール, ppm			2900	2900	2800
ウルトラノックス(Ultrinox)626 ビス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) ペンタエリトリトールジホスファイト, ppm				200	400
ナウガード(Naugard)R, パラフェニレン ジアミン, ppm			200		

FR Thermolin 101を、他の処方成分の添加に先立ってポリオールに添加した。T-9スズ触媒 (Air Products Corp.) を次いで組成物に添加し、高速の迅速 (Lightning) 混合機中で5秒間混合した。最終成分、トルエンジイソシアネート (Mobay Corp. 製の2, 4-異性体と2, 6-異性体の20:80重量%混合物) をそのあと添加した。混合物を高速で更に7秒間攪拌し、次いで10インチ×10インチ×5インチの厚紙容器中へ注ぎ入れた。発泡体を室温で完全に立上らせ、次いで更に5分間放置した。

安定剤組成物1 (SC-1)、2 (SC-2) 及び3 (SC-3) は、既知の安定剤組成物を表わす。安定剤組成物4 (SC-4) 及び5 (SC-5) は、本発明による安定剤組成物を表わす。

この方法で、15試料のポリウレタンフォーム、すなわち、表IIの5種類の安定剤組成物SC-1-SC-5の各々を含有する表Iの反応混合物A、B及びCを評価するために得た。

実施例3

実施例2の15種類のポリウレタンフォームの耐スコーチ性を、次の方法でマイクロ波スコーチ試験により測定した：厚紙容器の側面を除去して発泡体試料を

20%の電力設定でマイクロ波炉中で17.5分間硬化させた。発泡体を次いで、マイクロ波硬化工程の直後に空気循環炉中で125℃で3分間空気硬化した。空気循環炉から取り出した後、発泡体を発泡体の立上りに対して水平に半分に切断して、Hunter Lab Colorimeter Model D25M/Lを使用して色及びスコーチの程度について分析した。数値が各発泡体試料の色に割当てられた。発泡体の3色特性、すなわち、赤色／緑色（a）、黄色／青色（b）及び明度（L）を測定し、白色タイル標準と比較した。これらの値を使用して、ハンター色（Hunter Color） ΔE 、または全色差を次の式によって算出した：

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

下記の表IIIは、上文に詳細に記述したさまざまな安定剤系を使用して調製した発泡体に対する、ハンター色（Hunter Color） ΔE 及び（b）値を示す。

表 III：マイクロ波スコーチ試験データ

反応混合物	A	B	C
安定剤組成物	ハンター色 (Hunter Color) ΔE 値		
SC-1	43	33	31
SC-2	38	33	30
SC-3	37	38	34
SC-4	34	39	35
SC-5	43	36	39
	ハンター色 (Hunter Color) (b) 値		
SC-1	23.3	24.6	23.8
SC-2	23.6	24.1	22.5
SC-3	23.2	23.0	23.5
SC-4	21.5	24.0	24.0
SC-5	23.1	23.0	23.5

上記の結果は、さまざまな安定剤組成物のハンター色（Hunter Color） ΔE 及び（b）値を比較したとき、反応混合物Aについて、安定剤組成物4が最高度のスコーチ保護を与えたことを立証する。

実施例 4

安定剤組成物により与えられたスコーチ防護の程度に対するデータを視覚的測定により得たが、その結果を下記の表IVに示す。安定剤組成物の各々により与えられたスコーチ保護は1～10に評価し、スコーチ保護の程度は、1が最善であって、10が最悪である。

表IV：ポリウレタンフォームのマイクロ波スコーチ試験
(工業スケール 1-10)

<u>反応混合物</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
<u>安定剤組成物</u>			
SC-1	3.2	3.0	2.2
SC-2	3.0	2.2	2.0
SC-3	3.0	3.0	2.1
SC-4	2.1	3.0	2.1
SC-5	3.2	2.2	3.0

これらの結果は、反応混合物Aから製造された発泡体に対し、SC-4が、既知の安定剤組成物、すなわち、SC-1、SC-2及びSC-3に対してより大きなスコーチ防護を与えることを明らかに示す。反応混合物Bから製造された発泡体において、SC-5は最高度のスコーチ防護を与え、そしてSC-4は既知の安定剤組成物SC-1及びSC-3と少なくとも同じ位効率的に機能した。反応混合物Cから製造された発泡体においては、SC-4は既知の安定剤組成物と比較できるほどに機能した。

実施例 5～6 及び比較例 1～6

ポリオールの安定剤組成物の性能に関するホスファイトの効果を測定するために、さまざまなホスファイトをブチル化ヒドロキシトルエン及びスチレン化ジフェニルアミンと混合して、ポリエーテルポリオールのための安定剤組成物として試験した。これらのホスファイト含有安定剤組成物によって安定化したポリエーテルポリオールから一部分製造したポリウレタンフォームを、実施例3に記載したようにマイクロ波スコーチ試験に付してスコーチの程度を試験した。

ポリエーテルポリオールは、3000 g／モルの平均分子量を持ち、ブチル化ヒドロキシトルエン (Dow Voranol 3137) 100 ppmで最低限度に安定化された。ポリエーテルポリオールの8種類の200 gの試料を、下記の表Vに示す酸化防止剤組成物で個々に安定化した。実施例5及び6は、本発明の安定剤組成物を表わす。比較例1はホスファイトを含有していなくて、比較例2～6は標準的ホスファイトを含有していた。安定化したポリオールは、水(100 g)、A-1触媒(0.20 g、Union Carbide社製)及びL-5810シリコーン界面活性剤(2.0 g、Union Carbide社製)を添加された。混合物は、迅速ミキサー中で高速で5秒間攪拌した。T-10触媒(0.40 g、Air Products Corp. 製オクタン酸第一スズとフタル酸ジオクチルの混合物)を次いで添加して、得られた混合物を迅速ミキサー中で5秒間攪拌した。トルエンジイソシアネート (Mobay Corp. 製2,6-異性体と2,4-異性体の80:20重量%混合物)を添加して、更に7秒間高速で再び攪拌した。混合物をその後10インチ×10インチ×5インチの厚紙容器中に注ぎ入れ、得られた発泡体を完全に立上がらせた。

発泡体が室温で完全に立上がった後、更に5分間放置した。厚紙容器の側面を次いで取り除き、試料をマイクロ波炉中で5分間そして50%の電力で38秒間硬化した。その直後に、試料を125℃で3分間炉硬化させた。

試験片を発泡体の立上がりに対して水平に、半分に切断し、スコーチの程度について分析した。性能の格付けは1～10の目盛りに基づいてなされ、1は最善の防護を表わし、10は最悪である。データを下記の表Vに示す：

表V：ホスファイト含有安定剤組成物により与えられたスコーチ防護

実施例 番 号	ナウガード (Naugard) BHT(ppm) ヒンダードフェノール	ウィングステイ (Wingstay) 29 (ppm) スチレン化ジフェニル アミン	ウルトラノックス (Ultranox) 626 (ppm) ビス(2,4-ジ- t-ブチルフェニル) ペンタエリトリール ジホスファイト	ワイトックス (Wytox) 312(ppm) トリス(ノニル フェニル)ジ- ホスファイト	ウエスタン (Weston) TDP(ppm) トリデシル ホスファイト	性 能
5	4000	900	100	—	—	1-2
6	4000	800	200	—	—	1
比較例 1	4000	1000	—	—	—	2
比較例 2	4000	900	—	100	—	2
比較例 3	4000	900	—	—	100	1-2
比較例 4	4000	800	—	200	—	2
比較例 5	4000	800	—	—	200	1-2
比較例 6	4000	1000	—	—	200	1-2

上記のデータは、ペンタエリトリールジホスファイトを含有する安定剤組成物（実施例5及び6）が、比較例1～6の安定剤組成物と同じ位良好にまたはより良く機能することを示す。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年5月17日

【補正内容】

請求の範囲

1. 次の成分：

(a) ジアリールアミン、

(b) ヒンダードフェノール、及び

(c) ペンタエリトリトールジホスファイトを含有する安定剤組成物であつて、かつジアリールアミンとヒンダードフェノールは、安定剤組成物の10～90重量%の範囲に及ぶ量で各々存在し、そしてペンタエリトリトールジホスファイトは、安定剤組成物の0.1～10重量%の範囲に及ぶ量で安定剤組成物中に存在し、ただしジアリールアミン、ヒンダードフェノール及びペンタエリトリトールジホスファイトは、合せて、安定剤組成物のせいぜい10.0重量%以下を形成しており、かつ安定剤組成物は、ポリエーテルポリオール¹の重量に基づいて、0.1～2重量%の範囲に及ぶ量でポリエーテルポリオール中に存在していることを特徴とする、安定剤組成物の安定化量をポリオール中に含有させることにより分解に対して安定化されたポリエーテルポリオール。

2. ジアリールアミンが安定剤組成物の20～60重量%の範囲に及ぶ量で安定剤組成物中に存在し、ヒンダードフェノールが安定剤組成物の40～80重量%の範囲に及ぶ量で安定剤組成物中に存在し、そしてペンタエリトリトールジホスファイトが安定剤組成物の1～8重量%の範囲に及ぶ量で安定剤組成物中に存在し、ただしジアリールアミン、ヒンダードフェノール及びペンタエリトリトールジホスファイトは、合せて、安定剤組成物のせいぜい10.0重量%以下を形成している、請求項1記載のポリエーテルポリオール。

3. 安定剤組成物が、ポリエーテルポリオール¹の重量に基づいて、0.2～1重量%の範囲に及ぶ量でポリエーテルポリオール中に存在している、請求項1記載のポリエーテルポリオール。

4. 安定剤組成物が、ポリエーテルポリオール¹の重量に基づいて、0.4～0.6重量%の範囲に及ぶ量でポリエーテルポリオール中に存在している、請求項

1 記載のポリエーテルポリオール。

5. 請求項 1 記載の分解に安定化されたポリエーテルポリオールから得られた

ポリウレタンフォーム。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 94/02849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08K5/00 //(C08K5/00,5:13,5:18,5:527)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 274 200 (UNIROYAL CHEMICAL COMPANY) 13 July 1988 see page 7, line 26 - line 27 see page 9; examples 4,6,8,10,12 see claim 9 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art '&' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 July 1994		26. 07. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Siemens, T

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US 94/02849

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0274200	13-07-88	AU-B- 594218	01-03-90
		AU-A- 8247687	16-06-88
		CA-A- 1326094	11-01-94
		DE-D- 3789011	17-03-94
		DE-T- 3789011	16-06-94
		JP-A- 63161043	04-07-88
		ZA-A- 8708398	11-05-88
<hr/>			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51) Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 71/02	L Q C	9272-4 J	
C 0 9 K 15/18		9049-4H	
15/32	C	9049-4H	
//(C 0 8 G 18/48			
101:00)			